

zeigen. Die relative Reaktivität von Doppel- und Dreifachbindungen in Additionsreaktionen lässt sich häufig nur schwer vorhersagen; sie hängt stark vom Reaktionstyp ab und kann auch durch vergleichsweise einfache Strukturänderungen beeinflusst werden^[11, 12]. **2b**, das weniger reaktiv als **2e** ist, setzt sich mit **14** nicht um; weder **2b** noch **2e** beteiligen sich an Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf (keine Addition an Tetracyclon und 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien). Die größere Reaktivität von **2e** zeigt sich auch in einer Cyclopropanierungsreaktion^[13] mit Brommalononitril und bei der Epoxidierung mit Natriumhypochlorit^[14], die in guten Ausbeuten zum Ethinylcyclopropan **6**^[6] bzw. zum -oxiran **7**^[6] führen. Unter den in Schema 1 angegebenen Bedingungen geht **2b** diese Reaktionen nicht ein. Die obigen Kondensationsreaktionen lassen sich auch auf Aryl-substituierte acetylenische Ketone und Aldehyde übertragen^[15] und eröffnen somit einen allgemeinen Weg zu substituierten Cyan(ethinyl)ethenen **2**.

Eingegangen am 15. November 1989 [Z 3636]

CAS-Registry-Nummern:

1, 670-54-2; **2b**, 125781-52-4; **2e**, 69656-67-3; **2g**, 125781-51-3; **4**, 60836-10-4; **5**, 2975-46-4; **6**, 125781-58-0; **7**, 125781-59-1; **8**, 513-81-5; **9**, 125781-53-5; **10**, 125781-56-8; **11**, 542-92-7; **12**, 125781-54-6; **13**, 125781-55-7; **14**, 781-43-1; **15**, 125781-57-9; **OP(OC₂H₅)₂CH₂CN**, 2537-48-6; **CH₂(CN)₂**, 109-77-3; **BrCH(CN)₂**, 1885-22-9; **Maleinsäureanhydrid**, 108-31-6.

- [1] A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1986, 249, zit. Lit.
- [2] T. L. Cairns, R. A. Carboni, D. D. Coffman, V. A. Engelhardt, R. E. Heckert, E. L. Little, E. G. McGeer, B. C. McKusick, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2340.
- [3] Derivate von **3** mit R = CMe₃, CH₃ und SiMe₃ sind von Hauptmann hergestellt worden: H. Hauptmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 498. Als erstes Tetraethinylethen-Derivat überhaupt wurde die Tetraphenylmethan-Derivat **3**, R = C₆H₅, beschrieben: Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3563.
- [4] A. I. Borisova, N. S. Vyazankin, A. S. Medvedeva, I. D. Kalikhman, *Zh. Obshch. Khim.* 48 (1978) 2800; *J. Gen. Chem. USSR* 48 (1978) 1307. Kompliziertere Inamine, die **2e** als Subsystem enthalten, beschreiben G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2206. Die Reaktion von **5** mit Diethylphosphonoacetonitril führt zu **2i**: N. I. Nesterov, E. V. Komissarova, N. N. Belyaev, M. D. Stadnichuk, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 1425; *J. Gen. Chem. USSR* 47 (1977) 1307.
- [5] H. Hauptmann, *Tetrahedron* 32 (1976) 1293.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden durch die üblichen analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert.
- [7] F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4927.

- [8] L. Brandsma: *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1988, S. 102.
- [9] Übersicht: A. S. Onishchenko: *Diene Synthesis*, Israel Program Sci. Transl., Jerusalem 1964, S. 635ff; vgl. H. Neunhoeffer, W. K. Franke in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/1d, Thieme, Stuttgart 1972, S. 690ff.
- [10] Definition siehe I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988, S. 193ff.
- [11] Siehe [10], S. 181ff, und G. H. Schmid, K. Yates, T. W. Regulski, D. G. Garret, H.-W. Leung, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 160.
- [12] G. H. Schmid in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Vol. I, Wiley, New York 1978, S. 275ff.
- [13] H. Hart, Y. C. Kim, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2784.
- [14] A. Foucaud, M. Bakouetila, *Synthesis* 1987, 854.
- [15] M. Kreutzer, unveröffentlicht.

Vanadiumtetrafluorid ******

Von Stephan Becker und Bernd G. Müller *

Von zahlreichen Übergangsmetallen sind Tetrafluoride zum Teil schon seit langem beschrieben; über deren Struktur und tatsächliche Zusammensetzung (z. B. OH[⊖] oder O^{2⊖} anstelle von F[⊖]) weiß man jedoch noch immer wenig.

Durch Neutronenbeugung an Pulvern gelang es in einigen Fällen (z. B. bei PdF₄^[11]), Strukturvorschläge abzuleiten; detaillierte Strukturbestimmungen an Einkristallen z. B. von ZrF₄^[12] oder NbF₄^[13] sind jedoch eher die Ausnahme. Während einige weitere Tetrafluoride MF₄ anhand von Pulverdaten bereits bekannten Strukturtypen zugeordnet werden konnten (für M = Pt, Rh, Ir isotyp zu PdF₄ oder für M = Hf, Ce, Th isotyp zu ZrF₄), fehlen derartige, nähere Angaben für die entsprechenden Verbindungen der 3d-Metalle (mit Ausnahme von MnF₄^[14]) bislang völlig. Es war zu erwarten, daß diese – ähnlich MnF₄ – eigene Strukturen bilden, deuteten ja bereits Literaturangaben zur Elementarzelle von VF₄ (nach ^[15] hexagonal mit *a* = 5.38, *c* = 5.16 Å, nach ^[16] orthorhombisch mit *a* = 5.33, *b* = 5.16, *c* = 9.35 Å, keine weiteren Strukturangaben) darauf hin.

[*] Dr. B. G. Müller, Dipl.-Chem. S. Becker
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. Rudolf Hoppe danken wir für Personal- und Sachmittel.

Es sind wohl in erster Linie präparative Gründe – etwa die Neigung zur Disproportionierung (z. B. mit $M = V, Cr, Ru, Re$) oder die leichte thermische Zersetzung zu niedervalenten Verbindungen und elementarem Fluor (z. B. mit $M = Pd, Rh, Ni$) –, die die Züchtung geeigneter Einkristalle bislang verhindert haben.

Für VF_4 gelingt dies jedoch recht „einfach“ durch Umsetzung von Vanadiumpulver (99.99%, unter Argon) mit elementarem Fluor in einem Monel-Autoklaven. Ein geringer Überschuß an F_2 ($V:F \approx 1:4.1$) soll dabei durch Bildung geringer Anteile von flüchtigem VF_5 das Disproportionierungsgeleichgewicht ($2 VF_4 \rightleftharpoons VF_3 + VF_5$) beeinflussen, aber auch durch Bildung von VOF_3 Restspuren von Sauerstoff entfernen. Auf diese Weise wurden nach einer Reaktionszeit (Tempern im Temperaturgefälle: $T_1 = 280 \rightarrow T_2 = 180^\circ C$) von circa 10 Wochen leuchtend hellgrüne, derbe, verhältnismäßig hydrolyseempfindliche Kristalle erhalten, die in trockenem Argon oder unter Perfluoralkan gehandhabt und isoliert wurden.

Durch sorgfältige Auswertung lang belichteter Filmaufnahmen (Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen) konnte zweifelsfrei die monokline Symmetrie belegt werden. Zur Berechnung der in Tabelle 1 aufgeführten interatomaren Ab-

Tabelle 1. Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände [pm] und Koordinationszahlen (C.N.).

	F1	F2	C.N.
V	2/1 169.6	2 + 2/2 191.8 + 192.3	6
C.N.	1	2	

stände wurden die aus Guinier-de-Wolff-Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten verwendet. Ferner sind die Motive gegenseitiger Zuordnung^[8] sowie die Koordinationszahlen mit angegeben; alle Winkel F-V-F innerhalb eines Oktaeders liegen sehr nahe bei 90 oder 180°.

Um den Zusammenhang mit der SnF_4 -Struktur^[8, 9] besser bildlich darzustellen, wurde in Abbildung 1 in die tetragonale Elementarzelle von SnF_4 eine monokline Elementarzelle für VF_4 in der Aufstellung $P2_1/n$ der Raumgruppe Nr. 14 (mit $a = 5.381$, $b = 5.170$, $c = 5.340 \text{ \AA}$, $\beta = 59.74^\circ$) anstelle der üblichen in $P2_1/c$ eingezeichnet. Der Zusammenhang zwischen beiden Aufstellungen ist über die Transformationsmatrix $P2_1/c \rightarrow P2_1/n: \begin{pmatrix} 100 \\ 010 \\ 101 \end{pmatrix}$ gegeben. Auf diese Weise läßt sich unmittelbar die Verwandtschaft beider Strukturen erkennen: Es liegen jeweils Schichten aus eckenverknüpften $[VF_6]$ -Oktaedern gemäß $\frac{2}{\infty} [VF_{4/2}F_{2/1}]$ mit zwei *trans*-ständigen F^\ominus -Ionen vor, die auch in gleicher Weise gestapelt sind. Der entscheidende Unterschied zwischen beiden Strukturtypen besteht darin, daß die $[VF_6]$ -Oktaeder innerhalb einer Schicht gegeneinander gekippt sind; der Bindungswinkel der Fluorbrücke V-F2-V beträgt 150.7° (SnF_4 : 180°).

Vergleicht man die interatomaren Abstände der drei isotypen oder strukturverwandten Verbindungen MF_4 ($M = Sn, Nb, V$), so fällt auf, daß bei VF_4 der Unterschied in den Abständen $d(M\text{-terminales } F^\ominus)$ zu $d(M\text{-verbrückendes } F^\ominus)$

Tabelle 2. Vergleich der interatomaren Abstände in vier Verbindungen des Typs MF_4 .

M	V	Nb	Sn	Mn
$d_1(M-F)_{\text{term.}}$	1.696	1.859	1.861	1.697
$d_2(M-F)_{\text{verbr.}}$	1.918	2.042	2.024	1.948
d_1/d_2	0.884	0.919	0.910	0.871

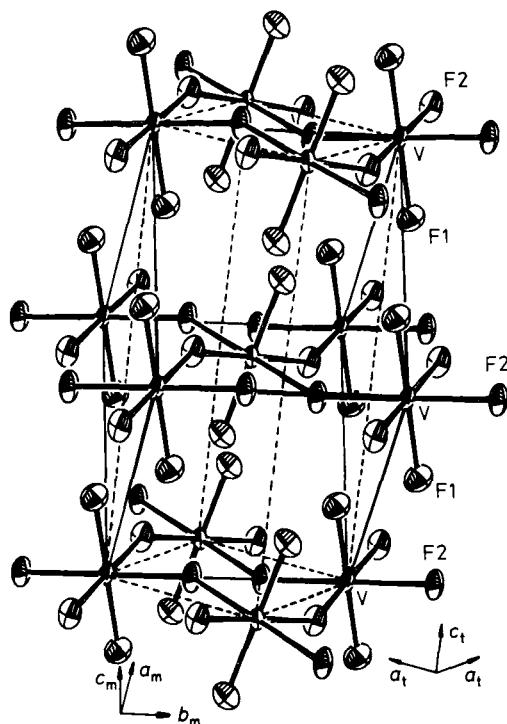


Abb. 1. Elementarzelle von SnF_4 (gestrichelte Linie) und VF_4 (durchgezogene Linie) [7].

deutlich ausgeprägter ist als bei SnF_4 oder NbF_4 ^[9] (Tabelle 2). Der Grund hierfür ist unklar, zumal auch für MnF_4 – allerdings mit *cis*-ständigem, terminalem F^\ominus mit $d = 0.871$ – ein vergleichbarer Quotient gefunden wird.

Suszeptibilitätsmessungen an VF_4 -Kristallen mehrerer Proben zwischen 4.2 und 251 K ($\mu_{\text{eff}}(251 \text{ K}) = 1.43 \text{ B.M.}$) sind ein Hinweis auf die Abwesenheit von Sauerstoff (VOF_3 ist diamagnetisch) und bestätigen die komplizierten kollektiven magnetischen Wechselwirkungen^[5]; die Bestimmung der magnetischen Struktur durch Neutronenbeugung ist in Vorbereitung.

Arbeitsvorschrift

500 mg Vanadiumpulver (Ventron) werden unter Schutzgas (Glovebox, Fa. Braun) in einen Monel-Autoklaven gefüllt. Bei $-196^\circ C$ werden 0.8 mL F_2 einkondensiert. Der Autoklav wird dann in einen auf $280^\circ C$ vorgeheizten Ofen gegeben und für circa zehn Wochen bei dieser Temperatur gehalten. Nach schrittweisem Abkühlen ($25^\circ C/\text{d}$) wird der Autoklav unter Schutzgas (Ar, Glovebox) geöffnet und das so erhaltene VF_4 zu weiteren Untersuchungen auf Glasampullen verteilt.

Eingegangen am 4. Dezember 1989,
ergänzte Fassung am 29. Januar 1990 [Z 3665]

CAS-Registry-Nummern:
V, 7440-62-2; F, 7782-41-4; VF_4 , 10049-16-8.

- [1] A. F. Wright, B. E. F. Fender, N. Bartlett, K. Leorg, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 748.
- [2] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *USA E.C. Rep.* (1956) K-1280.
- [3] H. Schäfer, H. G. von Schnering, K. J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, *J. Less-Common Met.* 9 (1965) 95.
- [4] B. G. Müller, M. Serafin, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1102.
- [5] R. G. Cavell, H. C. Clark, *J. Chem. Soc.* 1962, 2692.
- [6] A. J. Edwards, P. Taylor, *Chem. Commun.* 1970, 1474.
- [7] $P2_1/c$: $a = 5.340(3)$, $b = 5.170(2)$, $c = 5.381(3) \text{ \AA}$, $\beta = 119.89(3)^\circ$, $Z = 2$; Vierkreisdiffraktometer Phillips PW 1100 AgK; 528 symmetriunabhängige Reflexe, $R = 0.060$, $R_s = 0.045$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54336, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 23.
- [9] H. G. von Schnering, *Festkörperkolloquium Kiel*, März 1987; persönliche Mitteilung.